Über das Verhalten des elektrischen Widerstands von Metallen bei tiefen Temperaturen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Friedrichs-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Hans Schimank

aus Berlin

Tag der Promotion: 21. Januar 1914

Referenten:
Professor Dr. Nernst.
Professor Dr. Rubens.

VERLAG H. LONYS
BERLIN W.57, BÜLOWSTRASSE 84

Meinen Eltern.

Inhalt.

Seite

Einleitung; historischer Ueberblick 7
Apparatur und Versuchsordnung 11
Einzelergebnisse (Pb, Au, Cd, Ag, Zn, Cu, Co, Ni, Fe, Konstantan) 21
Diskussion der Ergebnisse; Theoretisches 33
Zusammenfassung 47
Anhang: 3 Tafeln

In seinem Vortrage „Energiequanten und Wirkungsquantum“[1] weist A. Sommerfeld auf die grosse Bedeutung hin, welche einerseits die Messungen der Hohlraumstrahlung durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt, andrerseits die systematischen Untersuchungen über die spezifische Wärme, die im Nernstschen Institut angestellt wurden, besitzen. Bilden sie doch die Grundpfeiler der Quantentheorie, jener ebenso neuen wie kühnen Hypothese, als deren Begründer wir vor allem Planck und Einstein anzusehen haben, und die ihre beste und stärkste Berechtigung in den glänzenden Erfolgen hat, die sie aufzuweisen vermag. Selbst wenn sie einst als falsch verworfen werden sollte, wird sie doch in der Geschichte der Wissenschaft stets einen hervorragenden Platz einnehmen, denn sie hat das Verdienst, zahlreiche unerwartete Resultate ans Licht gefördert zu haben.

Wir denken dabei insbesondere an die sehr interessanten Ergebnisse der Untersuchungen über den Verlauf der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen, sowie auch an die Arbeiten von H. K. Onnes im Leydener Kältelaboratorium. Der Physik wurde dadurch ein weites und außerordentlich interessantes Gebiet erschlossen, auf dem wir noch mancherlei interessante Aufschlüsse über bisher wenig geklärte Erscheinungen zu erwarten haben, speziell dürfte unsere Erkenntnis der Konstitution fester Körper und ihres Atommechanismus gerade hier wesentliche Erweiterung und Vertiefung erfahren.

Zu den lang bekannten Erscheinungen, über deren eigentliches Wesen wir kaum etwas aussagen können, gehört auch die Elek-

1) Taschenbuch für Mathematiker und Physiker 1913 p. 331—348

trizitätsleitung in Metallen. Gerade deswegen ist es aber erwünscht, daß inzwischen ein möglichst ausgedehntes Beobachtungsmaterial herbeigeschafft wird, auf Grund dessen sich rein empirische Beziehungen ergeben, die dann wichtige Fingerzeige für die theoretische Behandlung zu gewähren vermögen.

Zur Geschichte der Elektrizitätsleitung in Metallen bei tiefen Temperaturen sei kurz folgendes bemerkt:

Daß bei tiefen Temperaturen das Verhalten des elektrischen Widerstandes ein wesentlich anderes ist als bei mittleren und höheren und sich nicht mehr durch eine einfache quadratische Formel darstellen läßt wie etwa die Callendarsche, darauf wies bereits Dewar[2] hin. Er konstatierte, „that the parabolic connection between temperature and resistance is no longer tenable at very low temperatures" und daß „the curve connecting the resistance . . . with temperature . . . was somewhat like the disused old English ſ, the temperature being measured horizontally to the right, and the resistance vertically upwards."[3]

Diese Ansichten fanden dann ihre Bestätigung in weitgehendem Maße durch die Messungen von H. K. Onnes und seinen Mitarbeitern. Hatte man früher der Anschauung gehuldigt, daß der Widerstand ganz reiner Metalle beim Nullpunkt der Temperatur dem Wert Null zustrebe,[4] so ging man nunmehr zu der von Lord Kelvin einmal ausgesprochenen Ansicht über, nach welcher der Widerstand bei sehr niedrigen Temperaturen ein Minimum erreichen sollte, um bei weiterer Temperaturerniedrigung infolge Festfrierens der Elektronen an den Molekeln gegen unendlich zu konvergieren. Sehr verführerisch wirkten in dieser Beziehung die Widerstandskurven einiger Metalloide und Metallverbindungen, wie sie Königsberger[5] erhalten

2) Dewar, The nadir of temperature, and allied problems (3. Electric resistance thermometry at the boiling point of hydrogen.) Proc. Roy. Soc. 68 p. 362—364 §1901

3) Dewar, On electric resistance thermometry at the temperature of boiling hydrogen. Proc. Roy. Soc. 73 p. 244—251 1904.

4) Winkelmann, Handbuch d. Physik: Elektrische Leitfähigkeit v. L. Grätz. S. 358 1906.

5) Königsberger, Die Elektrizitätsleitung in festen Körpern. Jahrb. d. Rad. u. El. IV. p. 185 ff. 1907; Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, Braunschweig 1911 p. 28 ff.

hatte, die ein deutlich ausgeprägtes Minimum aufwiesen. Wo sich dies Minimum nicht auffinden ließ, war die Erklärung leicht zur Hand, daß es außerhalb des Gebietes der schon erreichbaren Temperaturen liege.

Diese Ansicht, die auch H. K. Onnes zunächst teilte, wurde aber schließlich durch seine eigenen Messungen widerlegt, und zur Zeit dürfte wohl die Mehrzahl der Physiker zu der älteren Ansicht des Konvergierens des Widerstandes gegen Null zurückgekehrt sein.

Zur theoretischen Darstellung des Verlaufs der Widerstandskurven bedienten sich H. K. Onnes und seine Schüler[6] komplizierter Formeln mit immer steigenden positiven und negativen Exponenten der absoluten Temperatur T, die mit ihren zahlreichen Konstanten sich zwar dem Verlauf der Kurven hinreichend anschmiegten, aber wenig innere Wahrscheinlichkeit besaßen. Nernst und Lindemann[7] taten schließlich den entscheidenden Schritt vorwärts, indem sie eine e-Funktion zur Anwendung brachten, analog der Planckschen Formel[8] für die Energie eines Resonators. Daß diese Formel auch physikalische Wahrscheinlichkeit besitzt, möchten wir in Vorausnahme des Resultats dieser Arbeit als unsere persönliche Ueberzeugung aussprechen. Damit soll freilich nicht gesagt sein, daß unbedingt diese augenblickliche Gestalt der Formel Gültigkeit beanspruchen darf, zumal uns der letzte Grund ihrer Berechtigung noch verborgen ist. Was wir behaupten wollen ist nur die Tatsache, daß sich die Phänomene der Strahlung, des Energieinhalts fester Körper und der Widerstandsänderung rei-

---

6) Meilink, Comparison of the platinum thermometer with the hydrogen thermometer. Comm. Phys. Labor. Leiden No. 93 1904. H. Kamerlingh Onnes and I. Clay, A comparison of the platinum resistance thermometer with the hydrogen thermometer. Comm. Phys. Labor. Leiden No. 95c. 1906. H. K. Onnes and I. Clay Calibration of some platinum resistance thermometers. Comm. Phys. Labor Leiden No. 99b. H. K. Onnes and I. Clay, On the change of the resistance of pure metals at very low temperatures and the influence exerted on it by small amonuts of admixtures I and II. Comm. Phys. Labor. Leiden Nr. 99c 1907 and No. 107c 1908,

7) W. Nernst, Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen III Berl. Ber. 1911 XIII p. 311 ff.; F. A. Lindemann, Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen IV. Berl. Ber. 1911 XIII p. 316 ff.

8) Planck, Acht Vorlesungen über theoretische Physik, Leipzig 1910 p. 91.

ner Metalle durch sehr ähnlich gebaute Formeln darstellen lassen. Auch Onnes[9] hat dann in seinen letzten Arbeiten Formeln ähnlichen Charakters angewendet.

Auch die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wollen Beiträge zum Kapitel der Elektrizitätsleitung in Metallen bei tiefen Temperaturen liefern. Sie wurden auf Anregung von Herrn Professor Dr. Nernst im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin durchgeführt und waren in der Hauptsache auf folgendes gerichtet:

Die schon erwähnten Untersuchungen von H. K. Onnes[10] und J. Clay haben ergeben, daß schon sehr geringe Verunreinigungen den elektrischen Widerstand bei tiefen Temperaturen stark beeinflussen. Es bestand daher die Möglichkeit, daß auch Strukturverschiedenheiten verunreinigend wirken konnten, was für die Widerstandsthermometrie, die vor anderen Methoden der Temperaturbestimmung manche nicht zu unterschätzende Vorzüge besitzt, von Bedeutung sein kann.

Ferner hat Nernst[11] die Beobachtung gemacht, daß der elektrische Widerstand eines Metalles weitgehende Parallelität mit der Kurve des Energieinhalts der gleichen Substanz aufweist, sodaß diejenigen Metalle, die bis zu tiefen Temperaturen dem Dulong-Petitschen Gesetz folgen, wie beispielsweise Blei, auch erst spät einen rascheren Abfall des Temperaturkoeffizienten zeigen. Da nun für den Verlauf der spezifischen Wärme nach den Ueberlegungen von Nernst und Lindemann, sowie von Debye[12] der Ausdruck $\beta\nu$ charakteristisch ist, müßten die Widerstandskurven reiner Metalle in der Reihenfolge der $\beta\nu$-Werte sich anordnen. Beides war an einem umfangreicheren Material zu prüfen.

---

9) H. Kamerlingh Onnes, On the change in the resistance of pure metals at very low temperatures etc. III The resistance of platinum at helium temperatures Comm. Phys. Labor. Leiden. No. 119 B. 1911.

10) loc. cit. Comm. Phys. Labor. Leiden No. 99 c and 107 c.

11) loc. cit. Berl. Ber. 1911 XIII.

12) Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen. Ann. d. Phys. 39 p. 789 ff. 1912.

Apparatur und Versuchsanordnung.

Folgender Gedanke lag der benutzten Versuchsordnung zu grunde:

Der zu messende Widerstand mußte in die verschiedenen Temperaturbäder eingebracht werden, um deren konstante Temperatur oder eine wenig davon verschiedene anzunehmen. Auf jeden Fall mußte aber innerhalb sehr enger Grenzen seine Temperatur identisch sein mit der eines Platindrahtes, der als Thermometer diente. Da die unkontrollierbare Widerstandsänderung der Zuleitungen eliminiert werden mußte, ergab sich als einfachste Meßmethode die Bestimmung des Spannungsabfalls in dem betreffenden Drahte.

Es wurden daher eine Stromquelle, ein regulierbarer Vorschaltwiderstand V, ein Präzisions-Stöpselrheostat R und der zu messende Widerstand in Serie geschaltet. Durch einen Umschalter (Wippe) konnten abwechselnd der zu messende Widerstand und ein passender Teil des Stöpselrheostaten R mit einem Galvanometer verbunden werden. Unmittelbar vor der Stromquelle befand sich ebenfalls eine Wippe, die als Kommutator diente. Dicht neben dem zu messenden Widerstand verlief der Draht des Platinthermometers, das in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung lag.

Im einzelnen ist dann folgendes zu bemerken:

Als Stromquelle diente je ein Akkumulator im eigentlichen Meßkreis wie auch in der Brückenanordnung. Der Umschalter sowohl wie der Commutator waren die bekannten Quecksilberwippen mit gut amalgamierten Kupferbügeln.

Der Vorschaltwiderstand V, ein Stöpselrheostat älterer Art, diente nur zur Regulierung der Stromstärke im Gesamtstromkreise, sodaß der Bereich der Galvanometerskala bei der jeweiligen Abzweigung voll ausgenutzt wurde.

R war ein Wolffsche-r Präzisionsstöpselrheostat mit einem kleinsten Widerstand von 0,05 Ohm und einem größten von 50 Ohm.

Für die Wheatstonesche Brückenschaltung wurde ein Stöpselkasten der bekannten Form angewendet. Als

Verhältnis der beiden Brückenzweige wurde stets 10 : 100 gewählt, sodaß die Empfindlichkeit der ganzen Anordnung hinreichend groß war, zugleich aber durch die Stromintensität, die im Platinthermometer herrschte, keine merkliche Temperaturerhöhung desselben gegenüber seiner Umgebung durch Joulesche Wärme hervorgebracht wurde.

Als Nullinstrument diente ein Milliampèremeter von Keiser und Schmidt, das bei einem inneren Widerstande von 52,2 Ohm eine Empfindlichkeit von $5{,}6.10^{-7}$ Amp. pro Skalenteil besaß.

Als Galvanometer wurde anfangs ein Millivoltmeter von Siemens und Halske mit einer Empfindlichkeit von $2{,}03.10^{-6}$ Amp. pro Skalenteil benutzt, später ein Spiegelgalvanometer von Chauvin et Arnoux, bei dem eine Stromstärke von $1{,}5.10^{-10}$ Amp. einen Ausschlag um einen Teilstrich (=0,1 cm) bei etwa 3 Meter Skalenabstand bewirkte. Die Ablesung erfolgte mittels eines Fernrohrs unmittelbar unterhalb der Skale.

Gehen wir nunmehr zu den speziellen Teilen der Versuchsanordnung über.

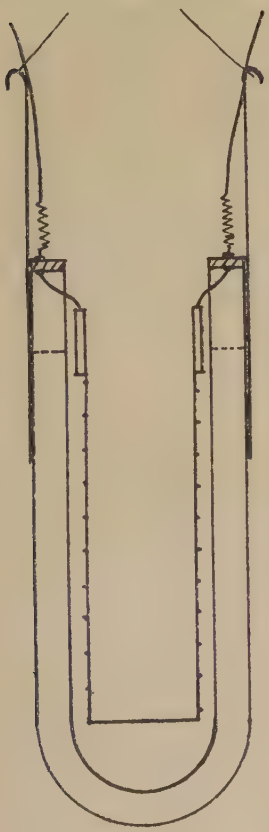
Wie schon erwähnt befanden sich die zu messenden Widerstände sowie das Platinthermometer im Innern eines Kupferblocks, der den Zweck hatte, etwaige kleine Temperaturdifferenzen in verschiedenen Schichten des Kältebades zum Ausgleich zu bringen, sodaß für die Widerstände wie für den Platindraht Temperaturgleichheit angenommen werden durfte.

Der Block war ausgebohrt und hatte bei einer Länge von ungefähr 12 cm einen äußeren Durchmesser von etwa 4 cm und 2 cm lichte Weite. An diametral gegenüberliegenden Stellen waren Nickeldrähte angelötet, die den Block um ca. 6 cm überragten. Ihre umgebogenen oberen Enden hingen in Seidenschnüren, die den Block trugen; zugleich dienten sie den Zuleitungen zum Platinthermometer als Stütze. Neben diesen Tragedrähten war der Mantel des Blocks von je einem Schlitz von 0.5 cm Breite und 3 cm Tiefe durchsetzt; die oberen Enden der Schlitze waren durch kleine Hartgummiklötze verschlossen.

Im Innern dieses Blockes befand sich nun das Platin-

thermometer. Seine Konstruktion war folgende:

Ein unten geschlossener Zylinder aus 0,5 mm starkem Silberblech trug an seinem oberen Ende an gegenüberliegenden Stellen kurze Röhrchen aus ganz dünnem Blech, die mit Vulkanfiber ausgefüttert waren. Nachdem die Enden des Platindrahtes durch sie hindurchgeführt waren, wurden sie plattgedrückt, sodaß der Draht auf diese einfache Art gut und sicher festgehalten wurde. Der Platindraht war dann auf diese Hülse aufgespult und durch eine dünne Schicht farblosen Lacks von ihr isoliert. Das fertig gewickelte Platinthermometer war dann nochmals mit einem Lacküberzug versehen, um einen etwaigen Kurzschluß durch zufälliges Berühren des Kupferblocks zu verhüten.



Figur 1.

An die Enden des Platindrahtes waren Kupferdrähte gelötet, die durch übergezogene Bougieröhren isoliert wurden und den Schlitz jederseits schräg durchsetzten bis zu den Hartgummiklötzen, in welche ihre oberen Enden fest eingekittet waren. Nun folgte jederseits eine kleine Spirale Constantandrahtes, die einer allzu großen Wärmeleitung von oben her durch die starke Kupferlitze vorbeugen sollte, welche an das andere Ende der Constantanspiralen gelötet war und die eigentliche Zuleitung zum Widerstandsthermometer bildete. Die nebenstehende Figur 1 dürfte die eben gemachten Ausführungen hinreichend verdeutlichen.

Geeicht wurde das Thermometer mittels eines Sauerstoffdampfdruckthermometers, dessen Temperaturskala von Hrn. H. v. Siemens[13] sehr exakt bestimmt

13) vgl. die demnächst erscheinende Dissertation.

worden war, und der von Nernst[14] aufgestellten Beziehung, nach der

$$w_1 = \frac{w_2 - a}{1 - a}$$

ist, wenn w_1 und w_2 die Widerstände zweier verschiedener Platinthermometer bei gleicher Temperatur bedeuten und a eine Konstante ist, die man vielleicht als relative Reinheits- oder Homogenitätskonstante bezeichnen könnte. Gemessen wurde also die absolute Temperatur T, der dazu gehörige Widerstand des zu eichenden Thermometers w_2, dann wurde aus der von Nernst[15] angegebenen Tabelle der Widerstand seines Platins bei der gleichen Temperatur berechnet und nun nach der obigen Formel der a-Wert bestimmt. Mit dem so gefundenen a wurde dann wiederum durch Umrechnung mit der Nernstschen Formel die Temperatur-Widerstandstabelle für das Platinthermometer aufgestellt. Da über die Berechtigung dieses Verfahrens, seinen Gültigkeitsbereich, sowie seine eventuelle Korrektion noch an anderer Stelle zu sprechen sein wird, geben wir nunmehr ohne weitere Diskussion die Tabelle an, welche für das benutzte Thermometer den Messungen zu grunde lag.

Widerstandskurve des benutzten Platins

T	$\frac{w_t}{w_0}$	T	$\frac{w_t}{w_0}$	T	$\frac{w_t}{w_0}$
273	1,0000	180	0,6262	80	0,2063
270	0,9877	170	0,5853	70	0,1632
260	0,9480	160	0,5440	60	0,1216
250	0,9082	150	0,5030	50	0,0815
240	0,8684	140	0,4613	45	0,0628
230	0,8283	130	0,4193	40	0,0470
220	0,7880	120	0,3769	35	0,0345
210	0,7478	110	0,3346	30	0,0250
200	0,7074	100	0,2919	25	0,0174
190	0,6669	90	0,2491	20	0,0119

14) W. Nernst, Der Energieinhalt fester Stoffe. Ann. d. Phys. XXXVI. p. 395 ff. 1911.

15) W. Nernst, Ann. d. Phys. 36 p. 405, 1911.

An dieser Stelle möchte ich gleich auf einige Punkte hinweisen, die für den Bau und die Benutzung von Platinthermometern von Wichtigkeit sind und die gerade hier am natürlichsten ihren Platz finden. Daß für Drähte, die in einen festen Lack gebettet sind, das α-Gesetz weniger gut zutrifft, hat schon Nernst [16] hervorgehoben und es wird auch weiterhin noch davon zu sprechen sein. Vorzuziehen sind also stets Thermometer, bei denen der Platindraht möglichst frei beweglich ist, sodaß er bei allen Temperaturen ohne Spannung auf seinen Stützen liegt. Wo es sich aber notwendig erweist, den Draht in einen Lack einzubetten — etwa um einen guten thermischen Kontakt zu haben — ist auf die Auswahl des Lackes einige Sorgfalt zu verwenden. Es ist mir zuerst immer wieder begegnet, daß beim Eintauchen des Thermometers in flüssige Luft oder flüssigen Wasserstoff, selbst wenn die Abkühlung ganz langsam und vorsichtig vorgenommen wurde, der Platindraht — wahrscheinlich infolge des verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten des Lacks und des Platins — zerriß, sodaß das Widerstandsthermometer neu gewickelt und geeicht werden mußte. Ein farbloser Lack,[17] den Herr Dr. E u c k e n auffand, zeigte sich von diesem Mangel frei, sodaß bei seiner Benutzung das Thermometer selbst bei sehr jähen Temperatursprüngen in Ordnung blieb.

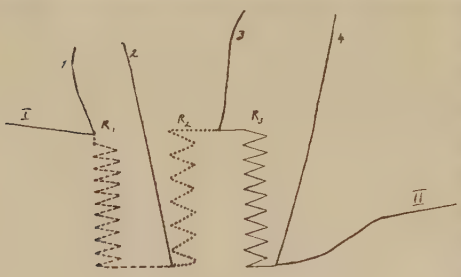
Der Widerstand des verwendeten Platinthermometers betrug beim Eispunkt 151,35 Ohm, wovon 0,833 Ohm auf die Zuleitungen entfielen, sodaß sich als wirklicher Nullwiderstand 150,52 Ohm ergaben. Da der Hauptwiderstand der Zuleitungen in den beiden Constantandrähten zu suchen war, konnte er als durchaus konstant in Abzug gebracht werden. Im Laufe der Zeit wies der Eispunktswiderstand geringfügige Veränderungen auf, die aber nur über größere Zeiträume merklich waren und auf die Messungen keinen Einfluß übten, da der Quotient $\frac{w_t}{w_0}$ konstant blieb.

---

16) loc. cit.

17) Es ist ein crèmefarbener „Emaillelack", der unter dieser Bezeichnung in Originaldosen à 30 Pf. von W. Hammer, Berlin NW., Luisenstr. 40, bezogen werden kann.

Wie schon erwähnt, erfolgte die Messung des jeweiligen Widerstandes der zu untersuchenden Drähte nach der Potentialmethode. Es wurden Drahtstücke von 1—2 Meter Länge auf Hartgummispulen gewickelt, jederseits mit zwei Zuleitungen versehen — für die Stromzuführung und zur Verbindung mit dem Voltmeter zur Messung des Spannungsabfalls — und dann in die Kapsel des Platinthermometers gesteckt. Meist wurde dieser erste Draht nun durch Paraffin und eine herumgelegte Lage Seidenpapier isoliert und noch ein zweiter Draht aufgespult. In einem Falle war unter gleichen Vorsichtsmaßregeln noch ein dritter Draht aufgewickelt. Im Ganzen ergab sich also eine Anordnung, wie sie in Figur 2 schematisch wiedergegeben ist. Es bedeuten dabei I und II die Zuführungen für den Strom, 1, 2, 3, 4 die Ableitungen zum Voltmeter und R_1, R_2, R_3 die drei verschiedenen aufgespulten Drähte. Alle diese Drähte, wie auch die Constantanspiralen des Platinthermometers, waren durch übergezogenen dünnen Gummischlauch, sogenannten „Ventilschlauch", der in Fahrradhandlungen erhältlich ist, aufs sorgfältigste isoliert. Die vier bis sechs Drähte, die von den zu messenden Drähten herkamen, waren durch die Durchbohrungen eines dicken Kupferdeckels geführt, der den oben beschriebenen Kupferblock verschloß.



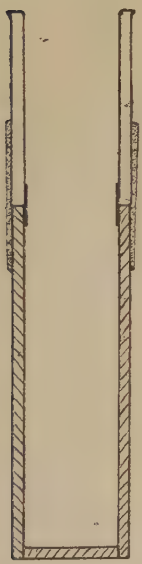
Figur 2.

In einigen Fällen war es nicht möglich oder auch nicht erwünscht, das zu untersuchende Material in der eben beschriebenen Weise aufzuspulen. Wie in diesen Sonderfällen verfahren wurde, wird an der entsprechenden Stelle angegeben werden.

Es bleiben nun noch einige Hilfsapparate zu besprechen, die vielleicht auch bei andern Untersuchungen vorteilhafte Verwendung finden können.

Da der Kupferblock keinen wasserdichten Schluß besaß,

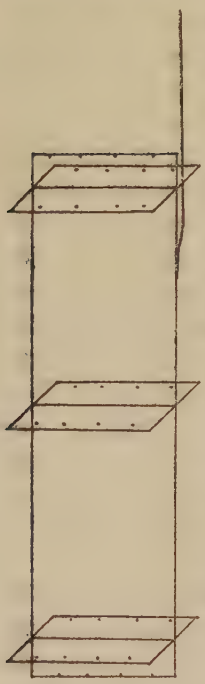
mußte bei der Bestimmung des Eispunktwiderstandes wie auch bei den Messungen im Kohlensäure-Aetherbade ein besonderes Schutzgefäß zur Anwendung gelangen. Dies Schutzgefäß mußte so konstruiert sein, daß es erstens einen schnellen Temperaturausgleich zwischen dem in ihm hängenden Kupferblock und dem Bade vermittelte, zweitens aber von oben her möglichst wenig Wärme zuleitete. Um diesen Anforderungen zu entsprechen, wurde in ein Kupferrohr von hinreichender lichter Weite ein Boden mit Hartlot eingelötet, während am entgegengesetzten Ende ein Streifen dünnen Blechs innen rund herum so angelötet wurde, daß er über den Rand des Rohres zum Teil hinausragte. Nun wurde ein Stück Glasrohr von nur sehr wenig größerer lichter Weite und etwa gleicher Wandstärke übergeschoben und die Abdichtung durch übergezogene Stücke einer Fahrradpneumatik besorgt. Dieses Gefäß, das auch in Figur 3 noch einmal skizziert ist, wurde bei den Messungen immer bis etwa zur Mitte des Glasteils in die Kältemischung eingesenkt und erfüllte dann die oben erwähnten Bedingungen in durchaus befriedigender Weise. Der thermische Kontakt zwischen dem Schutzgefäß und dem Kupferblock konnte hurch Eingießen von etwas Quecksilber noch verbessert werden; die obere Oeffnung wurde nach dem Einsenken des Blocks mit Watte zugestopft.



Figur 3.

Die zu untersuchenden Drähte mußten teilweise auch ausgeglüht werden. Dieses Ausglühen wurde elektrisch besorgt in einer Atmosphäre von Stickstoff oder Wasserstoff unter vermindertem Druck. Dabei wurden die Drähte auf eine Kupferplatte gewickelt, die in der Mitte und an den Enden aufgelötete schmale Tischchen trug, auf welche Glimmerplatten mittels kleiner Kupferdrahtstückchen aufgenietet waren. Mittels eines Gummistopfens, durch den außerdem ein Glasrohr sowie die nötigen Zuleitungen führten, wurde diese Vorrichtung in

einem geräumigen Glasballon von etwa 12 l Inhalt befestigt und dieser dann unter den erforderlichen Vorsichtsmaßregeln durch eine Gaedesche Kapselpumpe evakuiert. Die Kupferplatte mit den Glimmertischchen ist in der nebenstehenden Figur 4 reproduziert.



Figur 4.

Gang der Versuche.

Die Ausführung und Verwertung der Messungen ging in folgender Weise vor sich:

Der Kupferblock, in dessen Innerem sich das Platinthermometer und die zu untersuchenden Drähte befanden, wurde eventuell unter Anwendung des Schutzgefäßes in das betreffende Kältebad eingebracht, und nun in der Wheatstoneschen Brückenanordnung die Widerstandsänderung des Platinthermometers verfolgt. Nachdem der Wert nahezu konstant geworden war, wurde noch einige Zeit gewartet, beziehungsweise durch mehrere Ablesungen geprüft, ob auch der Widerstand des zu untersuchenden Drahtes ein konstanter war. Wenn dies der Fall war, begann die eigentliche Messung.

Zunächst wurde der Widerstand des Platinthermometers, d. h. des Platindrahtes plus der Zuleitung bestimmt. Nun wurde der Ausschlag bestimmt, den das Spiegelgalvanometer ergab, wenn es an die Enden des zu untersuchenden Drahtes gelegt war. Durch mehrfaches Kommutieren wurden dabei etwa vorhandene thermoelektrische Kräfte eliminiert, durch entsprechende Variation des Vorschaltwiderstandes im Hauptstromkreise wurde der Bereich der Skala voll ausgenützt. Nun wurde nochmals der Widerstand des Platinthermometers abgelesen, der sich inzwischen um ein geringes geändert hatte. Schließlich wurde eine Eichung der Galvanometerskala vorgenommen, indem das Instrument an den Präzisionswiderstand gelegt wurde. Es wurde dabei über einen passenden Teil des-

selben abgezweigt, sodaß der Eichungsausschlag das eine Mal größer, das andere Mal kleiner war als der gemessene. Geschah die Widerstandsbestimmung in einem Bade von flüssigem Wasserstoff, so fand die Temperaturmessung nicht mehr mit dem Platinthermometer statt; der Siedepunkt wurde vielmehr aus der Dampfdrucktabelle des Wasserstoffs und dem herrschenden Barometerstande ermittelt.

Zur besseren Erläuterung ist im folgenden eine Einzelmessung reproduziert.

Widerstand des Platinthermometers und der Zuleitungen

vor der Messung	32,090 Ohm
nach der Messung	32,100 Ohm
Mittel	32,095 Ohm
minus Widerstand der Zuleitungen	0,833 Ohm
	w_t = 31,262 Ohm

für Platin $\frac{w_t}{w_0} = 0{,}2079$

$T = 80{,}37$

Material: Nickel (Hartmann u. Braun)

Ausschläge des Galvanometers

gelegt an Ni	0,65 Ohm	0,60 Ohm
332,1	338,3	325,6
14,9	7,7	20,2
317,2	330,6	305,4
332,1	338,0	325,7
14,8	7,3	20,2
317,3	330,7	305,5
332,2	338,3	325,6
14,8	7,5	20,3
317,4	330,8	305,3
332,2	338,3	325,6
14,9	7,7	20,2
317,3	330,6	305,4
Mittel 317,3	330,7	305,4

für Nickel $w_t = 0{,}6235$

$$\frac{w_t}{w_0} = 0{,}2904$$

Bad: flüssige Luft.

Schon aus diesem Messungsprotokoll ist ja ersichtlich, in welcher Weise die einzelnen Ablesungen verwertet wurden. Für den Widerstand des Platinthermometers wurde das Mittel aus den Ablesungen vor und nach der Messung des zu bestimmenden Widerstandes genommen und der nach Subtraktion des Widerstandes der Zuleitungen erhaltene Wert w_t durch den in gleicher Weise korrigierten Wert des Widerstandes beim Eispunkt w_0 dividiert. Aus der oben mitgeteilten Temperatur-Widerstandstabelle des Platindrahtes wurde dann durch Interpolation die Temperatur des Kupferblocks gefunden.

DerWert des zu bestimmenden Widerstandes ergab sich sehr einfach aus der Ueberlegung, daß in einem Leiter, der von einem Strom konstanter Stärke durchflossen wird, die Potentialdifferenz irgend zweier Punkte dem Widerstande des zwischen ihnen eingeschlossenen Leiterstückes proportional ist. Dieser Potentialdifferenz sind nun wiederum die Ausschläge des Galvanometers proportional, sodaß sich der gesuchte Widerstand nach der sehr einfachen Formel ergibt

$$w_x = \frac{A_x}{A_r} r$$

Dabei bedeutet in der angegebenen Formel w_x den gesuchten Widerstand, r den bekannten Widerstand des Präzisionsrheostaten, über den abgezweigt wird, A_x und A_r die Ausschläge des Instrumentes, wenn die Potendialdifferenz an den Enden von w_x beziehungsweise r gemessen wird. Der Fehler, der dadurch verursacht wird, daß das Meßinstrument (innerer Widerstand = 10 000 Ohm) einmal zu w_x und das zweite Mal zu dem ein wenig davon verschiedenen r in Nebenschluß liegt, ist so geringfügig, daß er ohne weiteres vernachlässigt werden kann.

Was die Genauigkeit der Widerstandsbestimmungen anlangt, so dürfte sie im allgemeinen zwei Promill betragen, in einigen ungünstigen Fällen aber bis über ½ Prozent heraufgehen.

Als Temperaturbäder wurden die Gemische Wasser-Eis, Kohlensäureschnee-Aether, sowie flüssige Luft und flüssiger Wasserstoff verwendet. Es geschah dies vor allem, weil gute Temperaturkonstanz während eines ziemlich langen Zeitraums erforderlich war. Denn da die Einstellungsdauer des Galvanometers 45" betrug, waren ohne die Eichung der Skale zu einer Messung 10 bis 12 Minuten erforderlich. Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung mit dem Platinthermometer dürfte auf $^1/_{10}{}^0$, aus dem Siedepunkt des Wasserstoffs auf $^5/_{100}{}^0$ anzuschlagen sein.

Einzelergebnisse.

Blei.

Da Blei durch den späten Abfall seines Widerstandskoeffizienten als Thermometer für tiefe Temperaturen besonders geeignet erscheint, so wurden mehrere Drähte in den Kreis der Untersuchung gezogen, die aus gleichem Material auf verschiedene Weise hergestellt waren, beziehungsweise durch die Art ihrer Benutzung sich unterschieden. Hergestellt waren alle drei Drähte, die im Folgenden als Pb_I, Pb_{II} und Pb_{III}, unterschieden sind, aus Blei „Kahlbaum", einem nach den Untersuchungen von Mylius[18] außerordentlich reinen Material. Pb_I war durch Kaltziehen in der üblichen Weise mittels gewöhnlicher Zieheisen von mir selbst hergestellt worden, Pb_{II} hatte der Mechaniker des Instituts durch Spritzen in größerer Menge dargestellt. Bei diesem Verfahren wurde das geschmolzene Material durch eine sehr feine Oeffnung gepreßt und lieferte Drähte von beliebiger Feinheit und Länge. Pb_I und Pb_{II} waren in der oben beschriebenen Weise aufgespult; Pb_{III}, das aus gleichem Material und in gleicher Weise ein halbes Jahr später als Pb_{II} hergestellt wurde, war nicht fest aufgewickelt, sondern längs eines Stückes Glasrohr frei und ohne Spannung befestigt. Es berührte das Rohr nur an den Enden, wo es mit den Zuleitungen verlötet war, die am Rohr mit Isolierband festgebunden

18) Mylius, Reinheitsgrade von Metallen des Handels. Ztschft. f. Anorg. Chemie LXXIV p. 407 ff.

waren und es gleichzeitig trugen. Durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin war der Draht sowohl wie das Rohr mit einer dünnen Schicht überzogen, die das Metall vor Oxydation schützte und zugleich vortrefflich isolierte.

Bei den Versuchen zeigte sich nun, daß das Blei zwar bis zu sehr tiefen Temperaturen einen noch immer erheblichen Abfall zeigt, zugleich machte sich aber auch der Uebelstand bemerkbar, daß der Eispunktswiderstand[19] kein konstanter war, sondern beständig stieg. Erfreulicherweise hat aber diese Veränderung keinen Einfluß auf den Quotienten $\frac{w_t}{w_0}$ sodaß man durchaus reproduzierbare Werte erhält, wenn man nach jeder Widerstandsbestimmung bei tiefen Temperaturen sofort eine Bestimmung bei 0° C. anschließt. Ob es sich dabei um Zustandsänderungen des Bleis handelt, oder ob diese Aenderungen des Eispunktwiderstandes lediglich durch ein Zurechtrücken des Drahtes auf seiner Unterlage hervorgerufen werden, darüber möchte ich keine Vermutungen aussprechen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Aenderungen geringer werden, wenn der Draht lange Zeit auf 100° erhitzt wurde.

In der folgenden Tabelle sind nun die beobachteten Werte in der zweiten Spalte angegeben, in der ersten stehen die Temperaturen, in der dritten die „reduzierten" Werte. Hierüber sowie über die zweite Tabelle wird an anderer Stelle ausführlich zu sprechen sein. Ganz das gleiche wie für die Tabellen des Bleis gilt auch für die der andern Metalle sodaß sich dort eine nochmalige Erläuterung erübrigen dürfte.

Pb_I (βv=95)

kalt gezogen; w_0=4,421 Ohm; w_a = 0,0226 Ohm

T	beob.	$\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000		1,0000
197,7	0,7139		0,7073
81,6	0,2762		0,2595
20,2	0,0463		0,0242

19) vgl. hierzu F. E. E. Germann, Eine Bestimmung der Dampfdruck- und Dichtekurven des Sauerstoffs und Konstruktion eines Apparates zur Bestimmung kritischer Daten. Phys. Ztschr. XIV p. 857 ff. 1913.

T	beob. v. O.[20]	$\frac{w_t}{w_0}$	berech. nach a-Regel	berech. nach Lindemann[21]
273,09	1,0000		1,0000	0,9951
197,7	0,7062		0,7090	0,7186
81,6	0,2660		0,2637	0,2722
20,2	0,0298		0,0298	0,0298

[a= 0,017]

(Pb_{II} βv=95)

warm gespritzt; w_0=7,526 Ohm; w_a=0,0226 Ohm;

T	beob.	$\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000		1,0000
196,9	0,7096		0,7029
79,6	0,2687		0,2518
20,2	0,0462		0,0241

T	beob. v. O. $\frac{w_t}{w_0}$	ber. m. a-Regel
273,09	1,0000	1,0000
196,9	0,7020	0,7045
79,6	0,2586	0,2562
20,2	0,0298	0,0298

[a=0,017]

Pb_{III} (βv=95)

warm gespritzt; gerade und ohne Spannung befestigt

w_0=2,949 Ohm; w_a=0,0226 Ohm

T	beob.	$\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000		1,0000
197,4	0,7111		0,7044
82,5	0,2821		0,2655
20,2	0,0456		0,0235

20) J. Clay, Der galvanische Widerstand von Metallen und Legierungen bei tiefen Temperaturen. Jahrb. f. Rad. u. El. VIII p 383 ff. 1911.

21) F. A. Lindemann, Unters. über d. spez. Wärme bei tiefen Temperaturen IV Berl. Ber. XIII p. 416 ff. 1911.

T	beob. v. O. $\frac{w_t}{w_0}$	ber. m. α-Regel
273,09	1,0000	1,0000
197,4	0,7049	0,7063
82,5	0,2691	0,2701
20,2	0,0298	0,0298

[α=0,0163]

Cadmium.

Auch beim Cadmium, das ebenfalls von Kahlbaum bezogen war und für dessen Reinheit Aehnliches gilt wie für Blei, gelangten zwei Drähte zur Untersuchung, ein gezogener und ein gepreßter. An diesem Material wurden die ersten Untersuchungen angestellt und dabei auch der Versuch gemacht, in einfacher Weise Zwischentemperaturen zwischen dem Eispunkt und dem Kohlensäure-Aetherbad, sowie zwischen diesem und der Siedetemperatur der flüssigen Luft herzustellen.

Zu diesem Behufe wurden auf das untere halbkugelförmige Ende des Kupferblocks federnde und gut anliegende Messingkapseln geschoben, an deren unterem Ende eine kleine Schraubenmutter angelötet war. In diese konnten nun verschieden lange Stäbe aus Messing, Kupfer oder Eisen von etwa 2 mm Durchmesser eingeschraubt werden. Dadurch, daß diese verschieden tief in das Temperaturbad eintauchten, entstand in ihnen ein verschieden starkes Temperaturgefälle und die Temperatur des Kupferblocks lag demzufolge mehr oder weniger hoch über der des Bades. Dabei sank seine Temperatur anfangs schnell, später langsamer, erreichte einen tiefsten Punkt und begann dann kontinuierlich wieder zu steigen, weil sich durch Verdunstung der Spiegel der Flüssigkeit beziehungsweise des Kohlensäure-Aether-Gemisches allmählich senkte. Wurde nun in der Gegend des Umkehrpunktes beobachtet, so blieb die Temperatur während der Zeit einer Beobachtung leidlich konstant. Es war aber dazu die Anwendung des Siemens und Halskeschen Millivoltmeters notwendig, das eine wesentlich kürzere Einstellungsdauer aufwies als das Spiegelgalvanometer; auch konnte nur einmal kommutiert werden, sodaß eine Er-

höhung der Meßgenauigkeit durch Häufen der Beobachtungen nicht möglich war. Es wurde deshalb in der Folge von der Anwendung dieses Verfahrens Abstand genommen. Als fünftes konstantes Bad gelangte bei diesen Messungen auch noch flüssiger Sauerstoff zur Verwendung, der zuvor zur Bestimmung des a-Wertes des Platinthermometers benutzt worden war.

Cd_I ($\beta\nu = 136$)

kalt gezogen; $w_0 = 2{,}476$ Ohm; $w_a = 0{,}0125$ Ohm

T	beob. $\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000	1,0000
227,3	0,8203	
(226,4	0,8167)	
(202,3	0,7211)	
200,6	0,7149	0,7113
182,1	0,6434	
(180,4	0,6370)	
163,6	0,5742	
(161,5	0,5656)	
133,9	0,4949	
90,0	0,2872	0,2782
(82,9	0,2594)	
82,7	0,2584	0,2490
20,2	0,0232	0,0108

(Die fünf Werte, die in den Bädern selbst gemessen wurden, sind sowohl in dieser wie in der folgenden Tabelle durch Unterstreichen hervorgehoben. Die eingeklammerten Zahlen sind für den Vergleich mit Cd_{II} durch Interpolation auf die gleiche Temperatur umgerechnet wie die entsprechenden Werte von Cd_{II}.

Cd_{II} ($\beta\nu = 136$)

warm gespritzt; $w_0 = 2{,}049$ Ohm; $w_a = 0{,}010$ Ohm

T	beob. $\frac{w_t}{w_0}$	reduz.	ber. m. a-Regel
273,09	1,0000	1,0000	1,0000
226,4	0,8137		0,8164

T	beob.	$\frac{w_t}{w_0}$	reduz,	ber. m. a-Regel
202,3	0,7200		0,7173	0,7206
180,4	0,6376			0,6365
161,5	0,5644			0,5959
133,9	0,4637			0,4641
90,0	0,2860		0,2788	0,2862
82,9	0,2581		0,2506	0,2583
20,2	0,0217		0,0117	0,0218

[a=0,0014]

Gold.

Die untersuchten Golddrähte waren von W. C. Heraeus in Hanau bezogen, und zwar war die eine Sorte chemisch reines Metall, die andere das gewöhnliche Handelsmetall. Angaben über den Reinheitsgrad des chemisch reinen Metalls waren nicht zu erlangen. Das Handelsmetall war laut Angabe der deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt auf elektrolytischem Wege gewonnen und sollte einen Feingehalt von 99,99% besitzen. Von jedem Draht wurde ein Teil in unausgeglühtem Zustande untersucht, der andere Teil wurde nach dem schon beschriebenen Verfahren in Wasserstoff unter vermindertem Druck vorher ausgeglüht. Es verdient vielleicht auch erwähnt zu werden, daß sowohl diese vier Golddrähte wie auch die beiden Silberdrähte, über die noch zu sprechen sein wird, aus demselben Material waren wie die Gold- und Silberdrähte, deren thermoelektrische Kraft gegeneinander Herr G. Wietzel[22] untersucht hat.

Au I ($\beta\nu$=166)

chemisch rein; ausgeglüht; w_0=1,021 Ohm; w_a = 0,0115 Ohm

T	beob.	$\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000		1,0000
195,5	0,7005		0,6970
80,7	0,2383		0,2294
20,2	0,0188		0,0074

22) G. Wietzel. Über das thermoelektrische Verhalten der Metalle bei tiefen Temperaturen. Dissertation, Berlin 1913.

T	beob.v. O. $\frac{w_t}{w_0}$	ber. m. a-Regel
273,09	1,0000	1,0000
195,5	0,6963	0,6973
80,7	0,2319	0,2300
20,2	0,0081	0,0081

[a=0,0108]

Au II ($\beta\nu$=166)

chemisch rein; unausgeglüht; w_0=0,7317 Ohm; w_a =0,0220 Ohm

T	beob. $\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000	1,0000
195,3	0,7011	0,6944
80,4	0,2463	0,2293
20,2	0,0291	0,0073

T	beob. v. O. $\frac{w_t}{w_0}$	ber. m. a-Regel
273,09	1,0000	1,0000
195,3	0,6955	0,6946
80,4	0,2305	0,2300
20,2	0,0081	0,0081

[a=0,0212]

Au III ($\beta\nu$=166)

Handelsmetall; ausgeglüht; w_0=1,327 Ohm; w_a =0,0148 Ohm

T	beob. $\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000	1,0000
195,5	0,6978	0,6933
81,0	0,2436	0,2322
20,2	0,0221	0,0074

T	beob. v. O. $\frac{w_t}{w_0}$	ber. m. a-Regel
273,09	1,0000	1,0000
195,5	0,6961	0,6935
81,0	0,2331	0,2328
20,2	0,0081	0,0081

[a=0,0141]

Au IV ($\beta\nu$=166)

Handelsmetall; unausgeglüht; w_0=0,4944 Ohm, w_a=0,0270 Ohm

T	beob. $\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000	1,0000
195,2	0,7055	0,6980
80,5	0,2506	0,2300
20,2	0,0341	0,0073

T	beob. v. O. $\frac{w_t}{w_0}$	ber. m. a-Regel
273,09	1,0000	1,0000
195,2	0,6951	0,6976
80,5	0,2308	0,2304
20,2	0,0081	0,0081

[a=0,0262]

Silber

Das Silber war ebenfalls von W. C. Heraeus als chemisch rein bezogen. In der gleichen Weise wie beim Gold wurde ein Teil in ausgeglühtem, der andere in unausgeglühtem Zustande untersucht.

Ag I ($\beta\nu$=215)

chemisch rein; ausgeglüht; w_0= 0,8863 Ohm, w_a= 0,00,68 Ohm

T	beob. $\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000	1,0000
197,2	0,6992	0,6971
87,0	0,2402	0,2350
20,2	0,0146	0,0079

T	beob. v. O. $\frac{w_t}{w_0}$	ber. m. a-Regel
273,09	1,0000	1,0000
197,2	0,6943	0,6974
87,0	0,2360	0,2356
20,2	0,0089	0,0089

[a=0,0058]

Ag II (β_V=215)

chemisch rein; unausgeglüht; w_0=1,484 Ohm; w_a=0,0155 Ohm

T	beob.	$\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000		1,0000
195,5	0,6943		0,6895
80,3	0,2201		0,2077
20,2	0,0231		0,0077

T	beob. v. O.	$\frac{w_t}{w_0}$	ber. m. a-Regel
273,09	1,0000		1,0000
195,5	0,6877		0,6898
80,3	0,2073		0,2089
20,2	0,0089		0,0089

[a=0,0143]

Zink

Auch das Zink war von Kahlbaum bezogen und später durch Spritzen in Drahtform gebracht. Es erwies sich als ein sehr schwieriges und widerspenstiges Material, sodaß es trotz mehrmaliger Versuche nicht gelang, an ein und demselben Draht eine volle Versuchsreihe durchzumessen. Die Drähte rissen zum Teil schon beim Abkühlen im Kältebad, zum Teil auch nach einigem Verweilen darin. Offenbar erleidet das Metall sehr starke Strukturveränderungen, was auch nicht so besonders verwunderlich erscheint, wenn man bedenkt, daß gerade das Zink eine ausgesprochen kristallinische Struktur besitzt, sodaß es ohne Erwärmen überhaupt nicht zu Draht gezogen werden kann. Da es aber in einem Falle wenigstens gelang, den Widerstand eines Zinkdrahtes für drei Temperaturpunkte (Eis, flüssige Luft, flüssigen Wasserstoff) festzulegen, so ist diese Tabelle im Folgenden reproduziert. Der in Klammern gesetzte Wert ist an einem ganz anderen Material bestimmt, das gleich in Drahtform von E. de Haen in Selze geliefert wurde. Da es aber in diesem Zustande einen Durchmesser von 0,5 cm aufwies, wurde es erst noch bis auf eine geeignete Stärke, — etwa 0,2 mm, — ausgezogen. Ueber diese kombinierte Tabelle wird auch noch an anderer Stelle zu sprechen sein.

Zn ($\beta\nu$=215)

warm gespritzt; w_0 = 1,828 Ohm, w_a = 0,0080 Ohm

T	beob. $\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000	1,0000
(195,3	0,6982	0,6960)
82,0	0,2185	0,2121
20,2	0,0154	0,0074

In der jetzt folgenden Vergleichstabelle ist umgerechnet auf das Silber von H. K. Onnes, mit welchem auch die gemessenen Silberdrähte verglichen wurden. Dieses Verfahren wird an späterer Stelle seine Rechtfertigung finden.

T	beob. v. O. $\frac{w_t}{w_0}$	ber. m. a-Regel
273,09	1,0000	1,0000
(195,3	0,6871	0,6962)
82,0	0,2144	0,2134
20,2	0,0089	0,0089
[a=0,0066]		

Die Diskrepanz zwischen dem von Onnes beobachteten und dem umgerechneten Wert des Haen'schen Zinks, zu dem ein ganz anderer a-Wert gehören würde, fällt sofort auf.

Kupfer.

Der Kupferdraht, der zur Untersuchung gelangte, war mir von der Firma Leppin und Masche in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich an dieser Stelle nochmals meinen Dank aussprechen möchte. Laut Angabe war er aus Stücken einer Kathode hergestellt, die mit dem Magneten als diamagnetisch ausgesucht waren. Von 0,3 mm an abwärts war er durch Steine gezogen und hatte dabei eine magnetische Oberflächenschicht bekommen, die mit warmer verdünnter Schwefelsäure entfernt wurde. Er schloß sich dabei ganz vorzüglich an einen von Hrn. Prof. Nernst untersuchten Kupferdraht an, wie dies die nachfolgende Tabelle beweist.

Cu ($\beta\nu$=329)

$w_0 = 0{,}0169$ Ohm, $w_a = 2{,}062$ Ohm

T	beob. $\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000	1,0000
195,2	0,6662	0,6605
80,2	0,1578	0,1433
20,2	0,0177	0,0008

T	beob. v. Nernst $\frac{w_t}{w_0}$	mit a-Regel umger. zu obiger Tabelle
273,09	1,0000	1,0000
80,2	0,1577	0,1580
79,0	0,155	0,1553
66,5	0,1033	0,1037
22,0	0,0176	0,0180
20,2	0,0173	0,0177

[a=0,0004]

Kobalt.

Das untersuchte Kobalt war in Blechform von den Vereinigten Nickelwerken bezogen. Mit der Schere wurde dann längs des Randes ein schmaler Streifen abgeschnitten, der sich schon hierbei spiralig aufrollte. Da er sehr spröde war, wurde er vorsichtig über ein Glasrohr gezogen und dann mit den Zuleitungen verlötet, die nach der nötigen Isolation fest auf das Glasrohr aufgebunden waren. An ein Einbringen in das Innere des Kupferblocks war in diesem Falle natürlich nicht zu denken. Der Block und das Kobaltband wurden daher stets dicht nebeneinander in die Bäder gehängt.

Co ($\beta\nu$=430)

w_0=0,8869 Ohm; w_a=0,389 Ohm

T	beob. $\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000	1,0000
198,4	0,7500	0,5908
81,8	0,4603	0,1167
20,2	0,3920	0,0049

Nickel.

Das Nickel war direkt in Drahtform von Hartmann und Braun bezogen.

Ni ($\beta\nu$=435)

w_0=2,147 Ohm; w_a=0,198 Ohm

T	beob. $\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000	1,0000
195,4	0,6722	0,5902
80,4	0,2904	0,1131
20,2	0,2046	0,0057

Eisen.

Das Eisen wurde als hochgradig reines Elektrolyteisen von Kahlbaum bezogen und dann zu Heraeus nach Hanau geschickt, wo es zu Draht ausgezogen wurde. Durch das Ziehen war ein außerordentlich elastischer Draht entstanden, von dem ein Stück in diesem Zustande zur Untersuchung gelangte, während ein anderes Stück zuvor in einer Stickstoffatmosphäre ausgeglüht wurde.

Fe_I ($\beta\nu$=467)

ausgeglüht; w_0=3,342 Ohm; w_a=0,027 Ohm

T	beob. $\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000	1,0000
197,8	0,6130	0,6024
80,6	0,1033	0,0785
20,4	0,0280	0,0010

Fe_{II} ($\beta\nu$=467)

unausgeglüht; w_0=2,614 Ohm; w_a=0,032 Ohm

T	beob. $\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,09	1,0000	1,0000
198,3	0,6148	0,6021
80,6	0,1088	0,0794
20,4	0,0330	0,0011

Konstantan.

Schließlich wurde noch ein Stück des Konstantandrahtes untersucht, aus dem ein Teil der Zuleitungen zum Platinthermometer bestand, um die eventuelle Korrektur, die bei der Tem-

peraturmessung in flüssiger Luft beziehungsweise im Kohlensäure-Aethergemisch anzubringen war, zu ermitteln. Der gefundene Abfall des Widerstandes ist geringer als beim Konstantan, das Kamerlingh Onnes untersuchte.

Konstantan
$w_0 = 2{,}847$ Ohm

T	$\frac{w_t}{w_0}$
273,09	1,0000
196,7	0,9982
87,3	0,9898
20,2	0,9784

Diskussion der Ergebnisse. Theoretisches.

Es erhebt sich jetzt die Frage, was mit den erhaltenen Zahlen anzufangen sei, welche und wie weit gehende Folgerungen man aus ihnen ziehen darf. Das gegebene Hilfsmittel dazu ist die graphische Darstellung und dementsprechend sind auch in der ersten der beigegebenen Tafeln die Widerstandskurven gezeichnet, wie sie sich nach den Messungen ergeben würden.

Es sind also die absoluten Temperaturen als Abszissen und die $\frac{w_t}{w_0}$-Werte als Ordinaten eines orthogonalen Koordinatensystems aufgetragen und die so erhaltenen Punkte durch einen fortlaufenden Kurvenzug verbunden. Daß dabei eine gewisse Willkür walten kann, ist nicht in Abrede zu stellen, aber da der ganze Charakter der Kurven nach den sehr exakten Messungen von H. Kamerlingh-Onnes[23] und den theoretischen Betrachtungen von W. Nernst und F. A. Lindemann[24] als bekannt vorausgesetzt werden kann, so ist der Spielraum, der hierfür gelassen wird, kein allzu großer.

Um die Tafel nicht allzu unübersichtlich zu machen, sind außerdem nicht alle Kurven aufgetragen, sondern nur je eine für jedes Metall. Ganz am obersten Rande der Tafel verläuft

23) Clay, loc. citat.; H. K. Onnes, The resistance of platinum at helium temperatures. Comm. Leiden No. 119b 1911.

24.) Berl. Ber. loc. citat.

die Konstantankurve, ungefähr von der Gestalt eines einseitig belasteten Stabes, und man bemerkt, wie im Gebiete des flüssigen Wasserstoffs schon die ersten Anzeigen eines stärker werdenden Abfalls auftreten. Nun folgen der Reihe nach die Kurven des Co, Ni, dann weit tiefer des Pb_{III}, des Fe_I und Cd_I schließlich dicht beieinander Au_I, Cu, Zn und Ag_I. Vielfach treten dabei Ueberschneidungen auf, und die Verhältnisse würden sich noch mehr komplizieren, wenn sämtliche 18 Kurven aufgetragen wären. Auch lehrt ja schon eine Betrachtung des Zahlenmaterials, daß die Reinheit des Metalls, wie ja schon H. K. Onnes[25] gezeigt hat, offenbar aber auch die Struktur von Einfluß auf den Verlauf der Widerstandskurve ist. In dieser Form ist jedenfalls wenig mit dem Material anzufangen. Man muß sich also nach einer Darstellungsweise umsehen, die die Zufälligkeiten der Strukturverschiedenheit und des Reinheitsgrades möglichst ausschaltet, trotzdem aber naturwissenschaftliche Wahrscheinlichkeit besitzt.

Da kommen nun zwei Erfahrungen zu Hilfe, die wir wiederum H. K. Onnes und W. Nernst verdanken, und durch die gleichzeitige Benutzung beider Fakta scheint eine Art der Darstellung möglich, die den oben gestellten Anforderungen genügt. Zunächst ist aber zu erläutern, auf welche Phänomene wir abzielen.

H. K. Onnes hat durch eine große Reihe sorgfältig durchgeführter Untersuchungen speziell an Golddrähten[26] es wahrscheinlich gemacht, daß die Widerstandskurven sich mit zunehmender Reinheit mehr und mehr der Temperaturachse nähern, wenn man sich der oben benutzten Art ihrer graphischen Darstellung bedient. Ob bei absoluter Reinheit schließlich ein Tangieren der Temperaturachse eintritt oder ob sie nur einem sehr kleinen aber doch endlichen Werte des Widerstands zustreben, darüber läßt sich beim augenblicklichen Stande der Dinge gar nichts sagen. Wir wollen der Einfachheit halber im folgenden annehmen, daß bei absoluter Reinheit ein Tangieren eintreten

25) Comm. Leiden 119b 1911; Jahrb. f. Radioakt. VIII 3 1911
26) loc. cit.

würde; erweist sich künftig die zweite Annahme als richtig, so wird trotzdem an den folgenden Schlüssen praktisch nichts anders. Auch in welcher Weise die Annäherung an die Temperaturachse erfolgt, ist uns unbekannt. Es wird vielmehr Aufgabe der künftigen experimentellen Forschung sein, zu ermitteln, ob auch hier ein T^3-Gesetz gilt wie für die spezifische Wärme fester Körper[27] oder welches andere sonst. Jedenfalls wird durch die Onnesschen Versuche der Satz gestützt: Die Widerstandsvergrößerung infolge von Verunreinigungen kann in erster Annäherung als rein additive Größe betrachtet werden. Diese vorsichtige Formulierung scheint geboten, weil die Nernstsche a-Regel, über die gleich ausführlich zu sprechen ist, vermutlich nur den vereinfachten Fall eines allgemeinen Gesetzes darstellt, das für das Verhalten der Legierungen maßgebend ist. Denn man kann ja ebensowenig aussagen, mit dem wievielten Promill oder Prozent die Verunreinigung aufhört und die Legierung anfängt, wie man in dem berühmten Schluß des Eubulides angeben kann, das wievielte Korn denn nun endlich den Haufen ausmacht.

Bei geringer Verunreinigung darf man jedenfalls von der additiven Größe des Zusatzwiderstandes sprechen und gelangt dann, wie Nernst gezeigt hat, zu einer Formel, die es ermöglicht, Widerstandskurven, welche an gleichem Material von verschiedener Reinheit gemessen sind, auf einander umzurechnen. Diese Formel ist der schon anfangs erwähnte Ausdruck

$$w_1 = \frac{w_2 - a}{1 - a}$$

Die Bedeutung, die diese Formel beanspruchen darf, selbst wenn sie nur in guter Annäherung gilt, tritt ohne weiteres zu tage. Sie bedeutet nicht nur ein wertvolles Hilfsmittel bei der Thermometrie tiefer Temperaturen, sondern sie verschafft uns auch die Möglichkeit, uns von den Zufälligkeiten der untersuchten Drähte frei zu machen. Während also bisher nur kon-

---

27) A. Eucken und F. Schwers, Eine experimentelle Prüfung des T^3 Gesetzes für den Verlauf der spezifischen Wärme fester Körper bei tiefen Temperaturen. Verhdl. Phys. Ges. XV. p. 578 ff. 1913.

statiert werden konnte, daß für gleiche Temperaturen das von Onnes benutzte Platin kleinere Werte des Quotienten $\frac{w_t}{w_0}$ aufwies als etwa das Dewarsche, wird es nunmehr möglich, nachzuprüfen, ob die Kurven beider Beobachter nahezu mit einander übereinstimmen, oder ob an irgend einer Stelle Rechnungsbeziehungsweise Beobachtungsfehler unterlaufen sind.

Um nun klar zu machen, innerhalb welcher Grenzen die α-Regel in verschiedenen Fällen Gültigkeit beanspruchen darf, wollen wir sie zunächst einer Prüfung unterziehen, zu der sowohl die Resultate der Messungen von Dewar und von Kamerlingh Onnes und Clay, wie auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit als Material dienen.

Schon Nernst hat in der eben zitierten Arbeit eine Tabelle gegeben, die durch Reduktion zweier Platinsorten auf einander mittels der α-Regel erhalten wurde. Wir reproduzieren hier zunächst die Resultate der Umrechnung verschiedener Goldsorten von H. K. Onnes auf das reinste Material, das diesem Forscher vorlag. In der ersten Kolumne stehen die absoluten Temperaturen, in der zweiten die an Au_V beobachteten Werte des Widerstandes. Die folgenden Spalten enthalten Werte, die durch Umrechnung der beobachteten Werte anderer Goldsorten auf Au_V mittels der α-Regel sich ergeben. Die Größe von α ist dabei jedes Mal oberhalb der betreffenden Spalte vermerkt.

T	Au_V	Au_{III}	Au_{IV}	Au_0	$Au_{2,55\,Vol\,Proz\,Ag}$
		α=0,00796	α=0,00098	α=0,0377	α=0,2933
273,1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
169,3	0,5931	0,5927	0,5935	0,5900	0,5957
90,1	0,2710	0 2707	0.2711	0,2733	0,2809
75,2	0,2087	0,2083	0,2089	0,2092	
68,1	0,1790			0,1789	
57,8	0,1334	0,1337	0,1332	0,1341	0,1408
20,2	0,0081	0,0081	0,0081	0,0081	0,0081
14,3	0,0036	0,0030	0,0033	0,0021	

Man ersieht aus dieser Tabelle deutlich, daß nur dann eine

befriedigende Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung zu erwarten ist, wenn α klein gegen eins ist, eine Tatsache, die ja schon Nernst nachdrücklich hervorgehoben hat. Mit zunehmendem α werden die Abweichungen immer bedeutender und betragen im letzten Fall sogar zwei bis drei Grad. Wie wertvoll aber selbst dann noch diese α-Regel werden kann, möchte ich durch ein hübsches Beispiel illustrieren, auf das ich während dieser Umrechnungen gestoßen bin.

Rechnet man ganz analog wie in der obigen Tabelle Au_{VI} auf Au_V um, so zeigt der Wert bei T=57,8 eine ganz außerordentliche Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung und noch dazu im umgekehrten Sinn, wie er sie eigentlich haben müßte. Eine Umrechnung aus einer Goldsilberlegierung, die mit kleinem α-Werte, also einiger Genauigkeit erfolgen kann, zeigt tatsächlich, daß an dieser Stelle ein Fehler vorliegen muß, und liefert einen Wert, der besser übereinstimmt. Die nötigen Zahlen finden sich nachfolgend zusammengestellt.

T	Au_{VI}	Au_V	Au_{VI} umger. α=0,1296	Au 0,726Vol. Proz. Ag	Au_{VI} aus Au/Ag α=0,00324	Au_{VI} berech. red. auf Au_V α=0,1296
273,1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
169,3	0,6483	0,5931	0,5959	0,6455	0,6443	0,5914
90,1	0,3705	0,2710	0,2768	0,3708	0,3688	0,2747
57,8	0,1682	0,1334	0,0443	0 2538	0,2514	0,1398
20,2	0,1367	0,0081	0,0081	0,1395	0,1367	0,0081

Zur Berechnung des α-Wertes ist stets der Siedepunkt des Wasserstoffs als Vergleichstemperatur gewählt worden. Ebenso verfuhr ich auch bei der Umrechnung meiner eigenen Widerstandswerte auf die an den gleichen Metallen von H. K. Onnes gemessenen Widerstände. Es ergeben sich dann die Tabellen, wie sie im Vorangehenden bei den entsprechenden Metallen unterhalb der eigentlichen Resultate stehen. Sie enthalten in der ersten Spalte die absoluten Temperaturen, in der zweiten die Zahlen von H. K. Onnes, in der dritten schließlich die mittels der α-Regel umgerechneten eigenen Werte. Eine vierte Spalte, die sich in der Tabelle für Pb_I noch befindet,

enthält die Zahlen, die sich aus der Lindemannschen Formel ergeben. Sie soll einen Vergleich zwischen der Genauigkeit dieses Ausdrucks und der α-Regel ermöglichen. Die α-Werte, vermittels deren die Umrechnung vorgenommen ist, sind unterhalb der Tabellen angegeben.

Als letztes Beispiel führe ich noch den Vergleich je eines von Dewar[28] gemessenen Gold- und Silberdrahtes mit den Messungen von Onnes und die Vergleichung zweier Kupferdrähte untereinander an, die gleichfalls von Dewar untersucht wurden.

T	Au_{40} (Dewar)	Au_{40} umger. $\alpha=0{,}0172$	Au_{III} (Onnes)
273,1	1,0000	1,0000	1,0000
90,7	0,2795	0,2795	0,2790
20,2	0,0329	0,0160	0,0160

T	Ag_{34} (Dewar)	Ag_{34} umger. $\alpha=0{,}0294$	Ag (Onnes)
273,1	1,0000	1,0000	1,0000
90,5	0,2789	0,2570	0,2468
20,2	0,0380	0,0089	0,0089

T	Cu_{47}	Cu_{37}	Cu_{47} umger. $\alpha=0{,}0081$
273,1	1,0000	1,0000	1,0000
90,7	0,1942	0,2019	0,2007
77,3[29]	0,1415		0,1485
20,2	0,0095	0,0175	0,0175

Auch die Tabelle für Silber ist mit voller Absichtlichkeit wiederum als Gegenbeispiel angeführt. Eine Differenz von mehreren Graden, wie sie hier vorliegt, ist höchst unwahrscheinlich, zumal der α-Wert nicht sehr von der gleichen Größe meiner Silbersorten verschieden ist, die bei der Umrechnung durchaus keine derartige Abweichung von den Onnesschen Werten zeigen. Dies Beispiel erweist von neuem, welche Bedeutung

28) loc. cit.
29) Siedepunkt des Stickstoffs nach Landolt Börnsteins Tabellen.

die a-Regel für die Kritik von Widerstandsmessungen in Anspruch nehmen darf.

Zur rascheren Uebersicht möge hier auch noch eine kleine Zusammenstellung Platz finden, die die Abweichung in Graden angibt, welche zwischen den von Onnes beobachteten und den aus meinen Zahlen umgerechneten Werten besteht. Vermerkt ist immer, um wieviel höher die Temperatur sein müßte, damit die umgerechneten Werte identisch würden mit denen von Onnes.

Abweichungen im Bade	Pb_I	Pb_{II}	Pb_{III}	Au_I	Au_{II}	Au_{III}	Au_{IV}	Ag_I	Ag_{II}	Zn
Kohlensäure-Aether	-0,7	-0,6	-0,33	-0,25	+0,25	-0,66	-0,5	-0,7	-0,5	—
flüssige Luft	+0,7	+0,6	+0,33	+0,5	+0,1	+0,05	+0,1	+0,07	-0,33	+0,25

Was schließlich die gute Uebereinstimmung beim Kadmium anlangt, so ist diese nicht weiter verwunderlich, da beide Drähte aus demselben Stück Metall durch Ziehen beziehungsweise Spritzen hergestellt sind. Auch für Pb_I und Pb_{II}, die aus ein und demselben Stück stammen, ergibt sich diese gute Uebereinstimmung, wenn man sie mittels des Differentials der a-Regel[30]

$$\frac{dw_1}{dt} = \frac{1}{1-a}\,\frac{dw_2}{dt}$$

auf gleiche Temperaturen umrechnet. In Worten ausgedrückt heißt das: man bestimmt den Temperaturkoeffizienten des untersuchten Bleidrahtes $\frac{dw_2}{dt}$ indem man etwa aus den Onnesschen Messungen $\frac{dw_1}{dt}$ entnimmt, und mittels des schon früher benutzten a-Wertes nach der obigen Formel umrechnet. In unserm speziellen Fall ergeben sich dann die Zahlen nachfolgender Aufstellung:

T	Pb_I	Pb_{II}	$Pb_I - Pb_{II}$
273,1	1,0000	1,0000	1,0000
197,7	0,7139	0,7127	+0,0012
81,6	0,2762	0,2758	+0,0004
20,2	0,0463	0,0462	+0,0001

30) W. Nernst Ann. d. Phys. loc. citat.

Daß jetzt eine Umrechnung vortreffliche Uebereinstimmung ergeben würde, ist ohne weiteres ersichtlich.

Betrachten wir nochmals zusammenfassend alles, was sich aus den angeführten Zahlen für die Anwendbarkeit der α-Regel ergibt, so finden wir:

Die Genauigkeit der α-Regel wächst mit abnehmendem α. Sie trifft exakter zu für freihängende Drähte als für solche, die irgendwie fest gebettet sind (vgl. Pb_{II} und Pb_{III}). Die Fehler der Temperaturmessung betragen unter diesen Umständen ein bis zwei Zehntelgrade.

Wo es notwendig ist, mit Widerstandsthermometern zu arbeiten, die in einen festen Lack eingebettet sind, empfiehlt es sich, den α-Wert des Drahtes bei mehreren gut definierten Temperaturen zu bestimmen. Stellt man dann die gefundenen Werte als Funktion der Temperatur graphisch dar, so kann man aus dem erhaltenen Kurvenzug auch für andere Temperaturen die entsprechenden α-Werte interpolieren[31]. Solcherart erreicht man auch bei fest gebetteten Drähten eine bessere Uebereinstimmung als mit der unkorrigierten α-Regel.

Wir haben über die α-Regel in breiter Ausführlichkeit auch deswegen gesprochen, weil wir von ihr noch in einer anderen Art Gebrauch machen wollen und weil wir die wichtigste Maßnahme des weiteren Vorgehens erst möglichst vielseitig prüfen mußten, ehe wir Schlüsse aus dem vorliegenden Material ziehen, die sich so ohne weiteres nicht ergeben.

Aus den Messungen von Kamerlingh Onnes, aus den für Cu in der vorliegenden Arbeit angegebenen Zahlen oder auch aus dem Verlauf einer Kurve wie beispielsweise der des Eisens (vgl. Tafel 1.) geht deutlich hervor, daß schon in Gebieten oberhalb des absoluten Nullpunkts der Temperaturkoeffizient außerordentlich klein wird, man kann sagen, $\frac{dw}{dt}$ ist praktisch gleich 0 auch für $T>0$. Extrapoliert man aber unter

31) Dass in manchen Fällen schon die Annahme einer lineären Temperaturabhängigkeit weitgehend ausreicht, zeigt die Rechnung von A. Eucken in seiner Arbeit „Über das Wärmeleitvermögen, die spezifische Wärme und die innere Reibung der Gase. Phys. Ztschrft. XIV. p. 326 1913

dieser Voraussetzung den wahrscheinlichen Verlauf der beobachteten Widerstandskurven, so ergibt sich eine endliche Größe des Widerstands beim absoluten Nullpunkt, die nach den früheren Auseinandersetzungen in den Inhomogenitäten des betreffenden Materials ihre Ursache hätte. Der extrapolierte Grenzwert des Widerstandes würde also dem a-Wert der Nernstschen Regel entsprechen, wenn die Vergleichstemperatur der absolute Nullpunkt ist und auf ideale Reinheit des Materials reduziert würde. In den Tabellen ist nun dieser extrapolierte Wert als w_a angegeben. Rechnet man nun die beobachteten Werte nach der a-Regel ($a=w_a$) um, so ergeben sich die Zahlenreihen, die als „$\frac{w_t}{w_0}$ reduziert" in der Kolumne hinter den eigentlichen Beobachtungsresultaten aufgeführt sind. Graphisch dargestellt ergeben diese reduzierten Widerstände die Kurven der Tafel 2, die in mancher Hinsicht bemerkenswert sind.

Die Reihenfolge der Kurven ist eine ganz andere als vorher und im Temperaturbereich von 20° bis etwa 140° folgende: Pb; Cd; Au; Ag, Pt, Zn; Cu; Co; Ni; Fe. Nach der Voraussage von Nernst[32], nach der weitgehende Parallelität zwischen der spezifischen Wärme eines Metalles und dem Temperaturkoeffizienten seines elektrischen Widerstandes besteht, müßte dies der Reihenfolge der $\beta\nu$-Werte entsprechen, die für den Verlauf der spezifischen Wärme charakteristisch sind. Die Berechnung dieser $\beta\nu$-Werte hat zuerst Lindemann[33] vorgenommen, auf ganz anderm Wege dann vor einiger Zeit Debye[34]. Da es hier lediglich auf die Reihenfolge und nicht auf den absoluten Wert der Eigenfrequenzen ankommt, so sind in der folgenden Aufstellung die Lindemannschen Werte[35] mit einem konstanten Faktor multipliziert, sodaß der Goldwert von Lindemann identisch wird mit dem von Debye. Für Co, Ni, Fe wurde mit einem anderen Faktor multipliziert, so-

32) Berl. Ber. loc. cit.

33) F. A. Lindemann „Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen. Phys. Ztschft. XI p. 609—612 1910.

34) loc. cit.

35) F. A. Lindemann, Über d. Dulong-Petitsche Gesetz Dissertation Berlin 1911.

daß der Eisenwert bei beiden zur Uebereinstimmung kam. Es stehen nun also in der ersten Spalte die Symbole der Metalle, in der zweiten die Frequenzwerte nach Lindemann, in der dritten die nach Debye. In der Tabelle der Tafel II habe ich mich den Lindemannschen Werten angeschlossen und nur für Blei den $\beta\nu$-Wert gewählt, dessen sich Nernst für die spezifische Wärme bedient.

Metall	n. Lindemann	n. Debye
Ag	215	212
Au	166	166
Bi	81	111
Cd	136	168
Co	430	
Cu	333	329
Fe	467	467
Hg	61	
Ni	435	435
Pb	90	72
Pd	274	204
Pt	214	226
Zn	215	212

Wie man sieht ist die Reihenfolge der $\beta\nu$-Werte eine verschiedene bei Lindemann und bei Debye. Bi, Cd, Pd zeigen in beiden Reihen ganz verschiedene Stellung, und auch die Differenz zwischen dem Pt- und Ag-Wert ist erheblich verschieden. Das Resultat dieser Messungen spricht ganz entschieden für die Lindemannsche Reihenfolge, nach der sich die Cd-Kurve zwischen Pb und Au einordnet, während sie mit der letzteren so gut wie identisch sein müßte, wenn die Berechnungen Debyes zuträfen. Auch die Platinkurve würde sich sicher von der Ag- und Zn-Kurve scheiden, wenn die Differenz der $\beta\nu$-Werte so groß wäre, wie sie sich nach Debye ergibt. Zur Entscheidung hierüber kann der Widerstandsverlauf des Bi und Pd beitragen. Nun ist zwar eine Wismutspirale von Hartmann und Braun, wie sie zur magnetischen Feldstärkenmessung benutzt wird, von H. K. Onnes untersucht worden, die

Zahlen sind aber bedauerlicherweise in unserem Fall nicht verwertbar, wie man sehr leicht sieht, wenn man sie graphisch darstellt. Es bleibt also nur noch das Pd übrig. Von Dewar ist an zwei Drähten eine Untersuchung durchgeführt worden und der Verlauf des reineren scheint allerdings auch für die Lindemann schen Werte zu sprechen, wie dies aus nachfolgender Tabelle hervorgeht, deren reduzierte Werte eine Kurve unterhalb der Pt, Ag, Zn-Kurve ergeben.

Pd_{46} (Dewar) ($\beta\nu = 274$)

$w_0 = 7{,}261$ Ohm; $w_a = 0{,}044$ Ohm

T	beob. $\frac{w_t}{w_0}$	reduz.
273,1	1,0000	1,0000
90,7	0,2785	0,2453
77,3	0,2261	0,1905
20,2	0,0605	0,0173
14	0,0526	0,0090

Quecksilber käme nach den Messungen von Onnes, die wir hier reproduzieren, oberhalb der Pb-Kurve zu liegen, was zwar mit dem Lindemann schen $\beta\nu$-Werte in Einklang steht, nicht aber mit den Messungen der spezifischen Wärme. Trotz dieser Abweichung beim Quecksilber, die noch der Aufklärung bedarf, möchte ich aber aus dem vorliegenden Material den Schluß ziehen, daß sich die Nernst sche Vermutung durchaus bestätigt hat.

Hg (Kammerlingh Onnes) ($\beta\nu = 61$)

(eine Reduktion erübrigt sich bei der hochgradigen Reinheit, zumal sie für das Format unserer Darstellung überhaupt keine Verschiebung der Kurve bedeuten würde.)

T	$\frac{w_t}{w_0}$
273,1	1,0000
90,1	0,3428
75,2	0,2688
68,1	0,2411
57,8	0,2060

T	$\frac{w_t}{w_0}$
20,1	0,0564
3,0	0,00003
1,5	0,00003

Zum Schluß noch ein paar Worte über Zulässigkeit oder Unzulässigkeit des angewendeten Verfahrens. Unleugbar bedeutet jede Extrapolation einen Schritt über die Grenze gesicherter Erkenntnis hinaus. Andrerseits ist aber gerade im vorliegenden Fall nur durch ein solches Wagnis ein weiterer Ueberblick möglich. Zieht man alles in betracht, was über den Verlauf der einzelnen Widerstandskurven Fingerzeige geben kann, so ist auch der Willkür gar kein so großer Spielraum gelassen und eine kleine Verschiedenheit im w_a-Werte würde an der gegenseitigen Lage nur sehr geringfügige Aenderungen herbeiführen, in der Reihenfolge überhaupt keine.

Einwendungen könnten höchstens erhoben werden beim Cd, Co und Ni. Beim Cd, weil es nach den Messungen sehr dicht hinter der Goldkurve verläuft, sodaß vielleicht doch die $\beta\nu$-Werte für beide sehr nahe identisch sind. Dann müßten sie aber mittels der a-Regel auf einander umrechenbar sein und dem widerspricht die folgende Tabelle, die bei sehr kleinem a-Wert Abweichungen von etwa 2° aufweist.

T	Au_{III}	Cd umger. ($a = 0{,}0058$)	Cd
90,1	0,2765	0,2822	0,2864
82,9	0,2466	0,2538	0,2581
20,2	0,0160	0,0160	0,0217

Für Co und Ni wird die Benutzung eines weit reineren Materials, als es mir zur Verfügung stand, sicher einen Verlauf ergeben, der im einzelnen von meiner extrapolierten Kurve abweicht. Vielleicht werden sogar beide Kurven, wenn man sie dann extrapoliert, auf einander fallen. Viel anders kann man aber nicht extrapolieren, und man müßte schon recht erheblich abweichende Werte wählen, damit die Kurven nicht zwischen Cu und Fe fallen. Man darf, glaube ich, annehmen, daß die Unsicherheit trotz des großen a doch nur etwa 3° beträgt.

Für die Richtigkeit und Zulässigkeit unserer Methode scheint es auch zu sprechen, daß die Reduktion mit den extra-

polierten w_a-Werten einen gemeinsamen Kurvenzug für Platin (Onnes), Silber und Zink liefert in Uebereinstimmung mit der Gleichheit ihrer $\beta\nu$-Werte. Charakteristisch genug fällt hierbei der an einem andern Zink gemessene Wert, für den ein ganz anderes w_a existiert, völlig aus der Kurve heraus und offenbart sich so als ein Eindringling, der in dieser Zahlenreihe nichts zu suchen hat. Nach allem bisher Gesagten dürfte es sich auch erübrigen, die Reduktion des Zinks auf die Werte des Silbers noch weiter zu rechtfertigen.

Fassen wir, analog wie wir es bei der Betrachtung der a-Regel am Schluß taten, auch jetzt wieder in wenigen kurzen Sätzen das Resultat unserer Betrachtungen zusammen, so ergibt sich:

Zwischen dem Energieinhalt und dem Verlauf der Widerstandskurven der Metalle besteht unverkennbare Parallelität. Ihre Reihenfolge ist die der $\beta\nu$-Werte, wie sie sich nach Lindemann ergeben. Voraussetzung dabei ist aber, daß es sich um hochgradig reine Metalle handelt, beziehungsweise, daß eine Reduktion auf hochgradige Reinheit gelingt.

Es spielt also auch für den elektrischen Widerstand der Energieinhalt der Substanz eine bedeutungsvolle Rolle und künftige Elektronentheorieen werden hierauf entsprechend Rücksicht nehmen müssen, wie auch auf die interessante von Grüneisen[36] gefundene Beziehung, nach der

$$W = A.\ T.\ C_p$$

ist. Gibt man die oben behauptete Paralletität zwischen Widerstand und Energieinhalt zu, so folgt zugleich, daß

$$\lim \frac{dw}{dT}_{(T=0)} = 0$$

werden muß, da ja nach der Forderung des Nernstschen Wärmetheorems

$$\lim \frac{dU}{dT}_{(T=0)} = 0$$

wird.

Es bleibt noch übrig, auf den Einfluß einzugehen, den die

---

36) E. Grüneisen, Über den Einfluss von Temperatur und Druck auf den elektrischen Widerstand der Metalle Verh. d. d. Phys. Ges. XV. p. 186 ff. 1913.

Struktur des Materials auf den Verlauf der Widerstandskurve ausübt. Sowohl aus den mitgeteilten Zahlen wie auch aus der Darstellung in Tafel III, die für die verschiedenen Gold-, Silber- und Eisendrähte den Verlauf des Widerstandes zwischen dem Gebiet der flüssigen Luft und des flüssigen Wasserstoffs darstellt, geht hervor, daß eine Strukturverschiedenheit ganz im Sinne einer Verunreinigung die Kurven heraufdrückt. Wie der Fall des Goldes zeigt, kann sogar die Härte des Materials von größerem Einfluß sein als die Verunreinigung. Ausglühen der Drähte[37] bewirkt eine Verschiebung der Widerstandskurve gegen die Temperaturachse zu, gleichsam als würde das Material reiner.

Sucht man nun nach einer Erklärung für dieses Verhalten, so kann man etwa folgende Ueberlegungen anstellen:

Nach den Untersuchungen von T a m m a n n[38] existieren in einem gezogenen Draht eine große Anzahl sogenannter „Kristallite." Diese entstehen bei der mechanischen Bearbeitung und speziell auch beim Ziehen durch Zertrümmerung größerer Individuen. Zugleich erfolgt dabei eine Umorientierung, insofern jetzt für die einzelnen Kristallite eine Vorzugsrichtung in Richtung der Ueberanspruchung des Materials besteht, während vorher ihre Lagerung eine regellose war. Da nun anscheinend die elektrische Leitfähigkeit eine vektorielle Eigenschaft ist, so folgt schon hieraus ohne weiteres, daß beim Ziehen eines Drahtes eine Aenderung des Leitvermögens eintreten muß, und die Erfahrung lehrt, daß diese Aenderung das Leitvermögen verschlechtert. Durch Erwärmen tritt eine Rekristallisation ein, eine Rückverwandlung der Kristallite in größere Kristalle unter gleichzeitigem Verschwinden der Vorzugsrich-

37) Untersuchungen über den Einfluss der Glühdauer und eine etwaige günstige Temperatur wurden nicht angestellt. Im allgemeinen wurde als Glühtemperatur etwa $^2/_3$ der Schmelztemperatur gewählt. Die sehr interessante Studie von Credner: „Über die Veränderungen des galvanischen Widerstands, welche man beim Ziehen u. Tordieren von Drähten und beim Erwärmen gezogener und tordierter Drähte beobachtet" (Ztschft. f. Phys. Chem. 82 p. 457 ff. 1913) konnte nicht mehr berücksichtigt werden, da der experimentelle Teil dieser Arbeit schon abgeschlossen war, als sie erschien.

38) Tammann, Über die Änderung der Eigenschaften bei der Bearbeitung von Metallen. Ztschft. f. Elektrochemie 18 p. 584—598 1912.

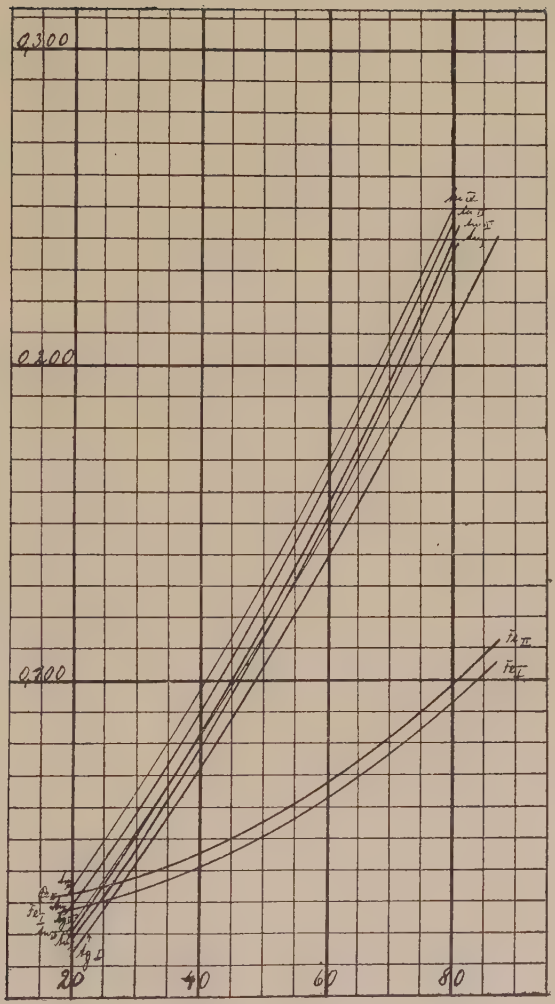
tung. Das heißt also, das Leitvermögen nimmt durch das Ausglühen zu. Sehr schön zeigt sich auch hier wiederum die Parallelität von Energieinhalt und elektrischem Widerstand, denn ein Teil der beim Ziehen aufgewandten mechanischen Arbeit wird latent (Gleitflächenenergie) und bedingt so eine Zunahme des Energieinhalts. Damit ist freilich noch nicht unbedingt gesagt, daß auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitsvektoren des Kristalls verschieden in dem erforderlichen Sinne ist. Doch kann hierüber nur der Versuch entscheiden.

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich kurz folgendermaßen aussprechen:

1. Es wurden für eine Reihe von Metallen die Widerstandskurven bis herab zur Temperatur des siedenden Wasserstoffs ermittelt.
2. Die Gültigkeit der α-Regel wurde geprüft und für $\alpha < 0{,}03$ auf ein bis zwei Zehntelgrad genau befunden. Ihre Bedeutung für die Widerstandsthermometrie und zur Kritik von Widerstandsmessungen wurde dargelegt. Für die Praxis wurden Vorschläge gemacht, die ihrer Anwendung auch für fest gebettete Drähte eine größere Genauigkeit sichern.
3. Mittels dieser α-Regel und des extrapolierten Grenzwiderstandes beim absoluten Nullpunkt wurden die beobachteten Kurven auf hochgradige Reinheit reduziert. Im Gebiete von T=20 bis T=80 ordnen sie sich dann in der Reihenfolge der $\beta\nu$-Werte, wie sie sich aus der Bestimmung der spezifischen Wärmen ergeben.
4. Der Einfluß der Vorbehandlung beziehungsweise Struktur wurde studiert. Es zeigte sich, daß eine Strukturverschiedenheit durchaus im Sinne einer Verunreinigung des Materials wirkt und die Kurven empordrückt.
5. Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde im Sinne der Tammannschen Kristallittheorie eine Orientierung der Kristallite als Ursache angenommen und das Leitvermögen der Kristalle als vektorielle Eigenschaft betrachtet.

Tafel III



Die vorliegende Arbeit wurde in ihrem experimentellen Teil im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin von Ostern 1911 bis Ostern 1913 ausgeführt.

Dem Direktor des Instituts Herrn Professor Dr. Nernst fühle ich mich zu großem Danke verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, das er stets an ihrem Fortgange genommen hat. Nicht minder gern spreche ich Herrn Dr. Eucken meinen Dank aus für die wertvollen Ratschläge, mit denen er mir häufig zur Seite gestanden hat.

Lebenslauf.

Am 17. März 1888 wurde ich, Hans Schimank, evangelischen Bekenntnisses, zu Berlin geboren als ältester Sohn des Sekretärs Hans Schimank und seiner Ehefrau Margarete, geborene Baetke. Ich besuchte zunächst das Köllnische Gymnasium, später das Friedrichs-Gymnasium zu Berlin, das ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich widmete mich dann an der hiesigen Universität vorwiegend dem Studium der Physik und Chemie und nahm teil an den Vorlesungen und Uebungen der Herrn

v. Baeyer, Blasius, Eucken, Gabriel, Hahn, Hermann, Knoblauch, Lehmann-Filhés, Marckwald, Nernst, Planck, Pohl, Riehl, Roethe, Rubens, Ad. Schmidt, E. Schmidt †, Schwarz, Stumpf, Wölfflin.

Ihnen allen fühle ich mich zu großem Danke verpflichtet.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 18. Dezember 1913.